

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001059829 A

(43) Date of publication of application: 06.03.01

(51) Int. Cl

G01N 25/16

G01N 21/41

(21) Application number: 11238664

(71) Applicant: UNIV OSAKA SANGYO

(22) Date of filing: 25.08.99

(72) Inventor: NAKANISHI TAKUJI  
YARAI ATSUSHI

(54) PHOTOTHERMAL LENS TYPE SAMPLE  
ANALYZER

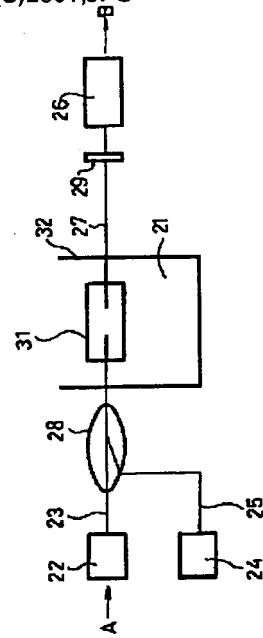
mutually faced through a desired distance.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photothermal lens type sample analyzer being high in measurement/detection sensitivity, dispensing with the alignment of the heating beam of a local heating light source and laser probing beam, not generating deviation in the coincidence condition of heating beam and probing beam even if moved, and enabling to miniaturize itself.

**SOLUTION:** A photothermal lens type sample analyzer is constituted so as to employ such a structure that all of the light paths 23, 25 to a sample 21 from a local heating laser beam source 22 and a probing beam source 24 are formed by optical fibers made into one on the way of the light paths, the light path 27 to a photodetector from the sample is also formed by an optical fiber, the leading ends of the sample region of both optical fibers opposed to the sample are subjected to lens processing, and the leading ends of both optical fibers subjected to lens processing at the sample region are allowed to coincide with each other in optical axis and to be



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-59829  
(P2001-59829A)

(43)公開日 平成13年3月6日(2001.3.6)

(51)Int.Cl.  
G 0 1 N 25/16  
21/41

識別記号

F I  
G 0 1 N 25/16  
21/41

チーマコード(参考)  
C 2 G 0 4 0  
Z 2 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-238664

(71)出願人 591141784

(22)出願日 平成11年8月25日(1999.8.25)

学校法人大阪産業大学

大阪府大東市中垣内3丁目1番1号

(72)発明者 中西 卓二

厚木市森の里3丁目10番9号

(72)発明者 矢来 鶴史

八幡市横本糸ヶ上6番地の3

(74)代理人 100074206

弁理士 錦田 文二 (外2名)

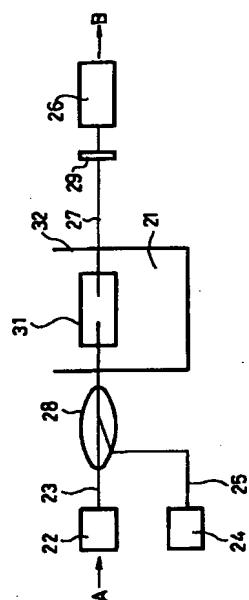
(54)【発明の名称】 光熱レンズ型試料分析装置

最終頁に続く

(57)【要約】

【課題】 測定検出感度が大きく、局所加熱光源の加熱光とレーザ探査光の位置合わせが不要で、装置の移動によっても、加熱光と探査光の一一致条件に狂いが生じず、しかも装置自体を小型化することができる構造の光熱レンズ型試料分析装置を提供すること。

【解決手段】 局所加熱用レーザ光源22および探査用光源24から試料21に至るそれぞれの光路23、24を全て、光路途上で1本に統合された光ファイバによって形成し、試料から上記光検出器に至る光路27も光ファイバによって形成し、かつ、試料に対向する両光ファイバの試料部位の先端部30をレンズ加工すると共に、試料部位におけるレンズ加工された該両光ファイバの先端部30が、互いに光軸を一致させ、かつ互いに所望の距離を隔てて突き合わすという構造を採用した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体または気体の試料を加熱する局所加熱用レーザ光源と、レーザ探査光を上記試料に発射するレーザ光源と、受光した前記レーザ探査光の強さを検出する光検知器を備え、前記局所加熱手段によって加熱された試料の分析点へレーザ探査光を入射し、その加熱部位の加熱による試料局所点の屈折率変化に伴って変化する、前記探査光の光量変化を光検出器で測定することにより、試料評価を行う光熱レンズ型試料分析装置において、

上記局所加熱用レーザ光源および探査用光源から試料に至るそれぞれの光路を全て、光路途上で1本に統合された光ファイバによって形成し、試料から上記光検出器に至る光路も光ファイバによって形成し、かつ、試料に向する両光ファイバの試料部位の先端部をレンズ加工すると共に、試料部位におけるレンズ加工された該両光ファイバの先端部が、互いに光軸を一致させ、かつ互いに所望の距離を隔てて突き合わされて構成されていることを特徴とする光熱レンズ型試料分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、液体または気体の試料を加熱する局所加熱用レーザ光源と、レーザ探査光を上記試料に発射するレーザ探査光源と、前記レーザ探査光の強さを検出する光検出器を備え、この光検出器の検出結果に基づき試料評価を行う、光熱レンズ型試料分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 この種の光熱レンズ型試料分析装置は、例えば気体、もしくは液体における極微量不純物濃度の検出、もしくは未知ガス試料の種類同定、もしくはそれら試料の材料定数の同定などを非破壊で、かつ高分解能で行うことができる。

【0003】 ところで、従来のこの種の光熱レンズ型試料分析装置は、空間ビーム型光熱レンズ型試料分析装置と呼ばれ、例えば、図4に示すように、液体または気体の試料1の分析点2を輻射加熱するための加熱光ビーム3を発射するランプ光源もしくはレーザ光源4と、レーザ探査光ビーム5を発射するレーザ光源6と、同レーザ探査光の一部を通過させるためのピンホール7と、同通過探査光量を測定する半導体光検出器8と、加熱光ビーム3とレーザ探査光ビーム5を分離し、レーザ探査光ビーム5の光のみを選択的に通過させる波長フィルタ9、を主要部品として構成される、光熱レンズ型試料分析装置が知られている。

【0004】 同図において残る補助的部品として、上記加熱光ビーム3とレーザ探査光ビーム5を重ね合わせるための偏向ビームスプリッタ10、レンズ11、12等を備えている。

【0005】 上記の光熱レンズ型試料分析装置による試

料分析は、局所加熱光源4で液体または気体の試料1の分析点2を間欠的に照射して加熱し、この加熱した分析点2に、レーザ光源6からレーザ探査光5を照射し、その探査光のうち、ピンホール7を通過した光量を、半導体検出器8により測定することによって行われる。その測定原理は、液体または気体の試料1の分析点2付近に極微量不純物が存在する場合、加熱光ビーム3による照射により、分析点2における不純物濃度に応じてその部位の温度が上昇し、それに伴って分析点2における屈折率が変化（通常は低下）する。通常このように昇温によって形成された屈折率変化部分は、レンズ作用を果たすので熱レンズと呼ばれる。そして、その不純物濃度に対応した昇温の度合い、即ち、屈折率変化の度合い、即ち、熱レンズにおける焦点距離の変化の度合に対応してレーザ探査光5の広がりの度合いが変化するため、それに伴いピンホール7を通過する5の光量が同濃度によって変化することになり、その光量を半導体検出器8で測定することにより、同濃度同定が可能になる。

【0006】 上記の測定原理は、いわゆる光熱効果と呼ばれるものの一一種であり、多種ある光熱効果のうち、この光熱レンズを原理とする試料分析装置は、他の光熱効果型非破壊試料分析装置よりも検出感度が高いという特徴を有している。

【0007】 ここで、ピンホール7の役割は、次の通りである。即ち、ピンホール7を使用しないで、全検出光量を半導体光検出器8で検知すると、同光量の総量（分子）が大きいため、濃度の変化に対する相対的な検出光量の変化（分子）の割合が極めて小さくなってしまうが、ピンホール7を使用すると、レーザ探査光5のうち、光量変化の最も大きいその中心部付近における光量のみを検知するため、濃度の変化に対する検出光量の変化の割合が相対的に大きくなり、測定感度を大きくすることができるという点にある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、この従来型の装置の場合、ピンホール7により、検出光量の極く一部を利用しているにすぎないこと、即ち、極微小光量を検知していることになり、従って、さらに高検出感度を実現しようとする場合、半導体光検出器8の最低検出感度が装置の検出感度の上限を規定するという欠点があった。さらに、従来型の装置の場合、両レーザ光の位置合わせを行なうためには、各光源、レンズ等、加熱光路、探査光路に介在する全ての部品を、堅固な定盤上に極めて精密に組み立てなければならないと共に、装置自体も大型化し、また可搬性を有しない、という問題がある。

【0009】 しかしながら、装置を組み立てても、温度の周囲環境条件の時間的変化により、両レーザ光の位置合わせが狂いやすく、両レーザ光の位置合わせの修正や調整に著しく手間がかかるという問題がある。このため、従来のかかる試料分析装置は、基本的に移動が不可

能であった。

【0010】そこで、この発明は、測定検出感度が大きく、局所加熱光源の加熱光とレーザ探査光の位置合わせが不要で、装置の移動によっても、加熱光と探査光の一致条件に狂いが生じず、しかも装置自体を小型化することができる構造の、光熱レンズ型試料分析装置を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するために、液体または気体の試料を加熱する局所加熱用レーザ光源と、レーザ探査光を上記試料に発射するレーザ光源と、受光した前記レーザ探査光の強さを検出する光検知器を備え、前記局所加熱手段によって加熱された試料の分析点へレーザ探査光を入射し、その加熱部位の加熱による試料局所点の屈折率変化に伴って変化する、前記探査光の光量変化を光検出器で測定することにより、試料評価を行う光熱レンズ型試料分析装置において、上記局所加熱用レーザ光源および探査用光源から試料に至るそれぞれの光路を全て、光路途上で1本に統合された光ファイバによって形成し、試料から上記光検出器に至る光路も光ファイバによって形成し、かつ、試料に対向する両光ファイバの試料部位の先端部をレンズ加工すると共に、試料部位におけるレンズ加工された該両光ファイバの先端部が、互いに光軸を一致させ、かつ互いに所望の距離を隔てて突き合わすという構造を採用したのである。

【0012】

【作用】上記構成によれば、探査光線光量の殆ど全てを半導体光検出器によって検出し、かつ、試料の濃度変化に対する探査光線光量変化を極めて敏感に検知し得る構造となるため、測定感度が従来より飛躍的に高い。

【0013】さらに、局所加熱光源の加熱光と、レーザ探査光が試料部位において1本のファイバから発射されるので、両光線は試料部位において自動的に空間的に一致し、一致誤差が生じない。

【0014】このため、従来のように、各種光部品を空間的に精密に配置して、両光線を空間的に一致させるという困難な作業が不要となる。

【0015】また、両光線の一致条件も変動しないので、従来のように、位置合わせのための修正、調整といった面倒な作業も不要となる。

【0016】さらに全光ビーム経路を光ファイバによって構成することにより、各種光部品も光ファイバ対応型の小型部品で構成することが可能となり、装置の小型化と共に、装置の可搬性も容易に得られる。

【0017】

【実施の形態】以下、図1～図3に基づいて、この発明に係る光熱レンズ型試料分析装置の実施形態を説明する。

【0018】この発明に係る光熱レンズ型試料分析装置

は、図1に示すように、局所加熱光源22から上記試料21に至る加熱光路23と、レーザ探査光源24から試料21に至る探査光路25と、上記試料21から光検出器26に至る光路27の全てを光ファイバによって形成している。そして、これら加熱光路23と探査光路25の両光ファイバは、その光路途上でファイバカプラ28を介して1本の光ファイバに統合して形成している。また、29は、波長フィルタであり、上記探査光と加熱光を分離し、探査光のみを選択的に光検出器26に通過させる役割を果たしている。

【0019】上記試料までの光ファイバの試料部位における先端部は、図2の一部拡大図に符号30で示す如く、レンズ加工が施された、いわゆる先球加工ファイバ構造であり、別途レンズを用いることなく、光を極めて狭小なスポットに絞る役割を果たしている。同様に、試料から光検出器に至る光ファイバも、その試料部位における先端部は先球加工ファイバ構造であり、別途レンズを用いることなく、光を極めて効率的に光ファイバ内に吸収する役割を果たしている。

20 【0020】さらに、両先球加工ファイバは、試料部位において、互いの光軸が一致し、かつ所望のスペースを隔てて互いに突き合わせる構造を、割スリーブ31を用いて実現している。ここで気体、液体などの被測定試料21は、普通この割スリーブ31の割部から割スリーブ31の内部に浸透する。もし、その浸透が不十分な場合は、該割スリーブ31にさらに適度に穴をあけておけばその目的を容易に達することが出来る。ここで被測定試料21は、適当な試料容器32に充填すればよく、少なくとも試料容器32内の割スリーブ31内に充填されておれば、所望の測定が可能であることは勿論である。

【0021】上記試料21は、次のようにして分析が行われる。今、試料を溶液とし、その液体には母体となる溶媒と、検出すべき微量溶質が含まれているものとする。この場合、局所加熱光源22の光波長は、同溶媒に対しては透明で、同溶質に対しては不透明な値のものを使用する。

【0022】局所加熱光源22から発せられた加熱光線(波長a $\mu$ m)、および探査光線(波長b $\mu$ m)はファイバカプラ28で合波され、符号30の先球加工ファイバ部により、同先球加工ファイバ部から焦点距離離れた所で最小スポット径に絞られて、試料21部の同一点に一致して照射される。そして、両光線はそのスポット部から再び広がり、受光側の先球加工ファイバ部からファイバ27内に伝達される。なお、加熱側と受光側の先球加工ファイバ間距離は、試料部を通過した探査光線が、受光側の先球加工ファイバ部に全て吸収される距離にあらかじめ設定しておく。即ち、同距離は受光側先球加工ファイバ部における探査光線ビーム広がり形状が、受光側先球加工ファイバ部の開口数(NA)に等しくなるよう、あらかじめ設定しておく。

【0023】しかる後、加熱光線を間欠的に照射すると、試料溶液21における微量溶質により加熱光線が吸収され、加熱光線が照射された付近は、同微量溶質の含有量に従って昇温し、その結果、その付近の屈折率が間欠的に変化する（通常、昇温の場合、屈折率は低下する）。即ち、その部分に間欠的に等価的な凹レンズ（一般にそれを熱レンズと言う）が形成されることになる。従って、探査光線ビーム広がり形状が、その凹レンズによって間欠的に変化するため、その一部が受光側先球加工ファイバ部をはみ出すことになり、従って、受光側先球加工ファイバ部への入射光量も、間欠的に変化することになる。ここで、形成される等価的凹レンズの焦点距離は、上記微量物の量に関係していることは容易に理解できる。従って、光検出器26においてその光量の間欠的変化量を測定すれば、上記含有微量物（溶質）の量を検知出来ることになる。

【0024】ここで明らかなように、この発明の構成においては、試料部を除く全ての光路は光ファイバによって形成されているため、従来のような加熱光線と探査光線の両光の一一致作業は必要ではない。

【0025】次に、上記のように構成される光学系統のブロック図に示された装置全体のシステム構成を図3に基づいて説明する。図3におけるA、Bは、図1に示す光学系統ブロック図のA、Bにそれぞれ対応している。

【0026】このシステムは、ロックインアンプ33、ファンクションジェネレータ34、パーソナルコンピュータ35、加熱レーザ光源用ドライバ36、同光源から出射される光ビームを変調するための変調装置37によって構成され、ファンクションジェネレータ34からの変調信号と加熱レーザ光源用ドライバ36からの直流信号が変調装置37で足しあわされ、図1中の局所加熱光源22に変調信号として送られる。ここで、加熱光源変調周波数は、ファンクションジェネレータ34の変調周波数に依存する。

【0027】図1中の検出器26から得られた検出信号は、ロックインアンプ33によってファンクションジェネレータ34からの参照信号と同期をとることにより、熱波情報をもつ信号が検出される。このロックインアンプ33で得られた振幅信号と位相信号が最終的にパーソナルコンピュータ35に取り込まれる。ロックインアンプ33、ファンクションジェネレータ34、パーソナル

コンピュータ35はそれぞれGPIBによって接続されており、すべてファンクションジェネレータ34から制御を行うことができる。

【0028】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、検出信号の源として、探査光量の総量のエネルギーを利用しておらず、かつ、微量物検出の際ににおける探査光量の変化量は先球加工ファイバを利用することにより従来方式よりも遙かに大きく、従って、検出感度が従来の空間ビーム型光熱レンズ型熱波検出装置と比較して飛躍的に大きいという利点を有する。

【0029】さらに、この発明によれば、加熱光と探査光の一一致が不要で、装置の移動によっても、加熱光と探査光の一一致条件に狂いが生じず、しかも装置自体も小型化することのできる構造の光熱レンズ型試料分析装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る光熱レンズ型試料分析装置の実施形態の全体構成図

20 【図2】先球加工ファイバ部の拡大図

【図3】同上の実施形態の光学系統ブロック図

【図4】従来の光熱レンズ型試料分析装置の全体構成図

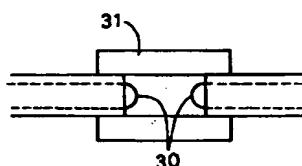
【符号の説明】

21 試料  
22 局所加熱光源  
23 加熱光路  
24 レーザ探査光源  
25 探査光路  
26 光検出器

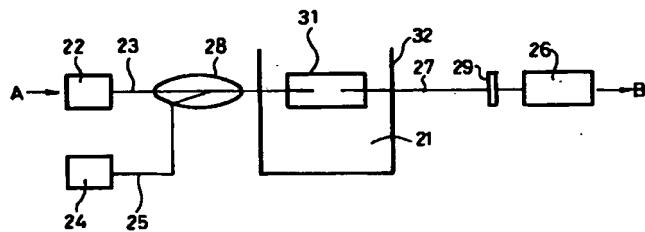
30 27 光路  
28 ファイバカプラ  
29 波長フィルタ  
30 先球加工ファイバ  
31 割スリーブ

32 試料容器  
33 ロックインアンプ  
34 ファンクションジェネレータ  
35 パーソナルコンピュータ  
36 加熱レーザ光源用ドライバ  
40 37 同光源から出射される光ビームを変調するための変調装置

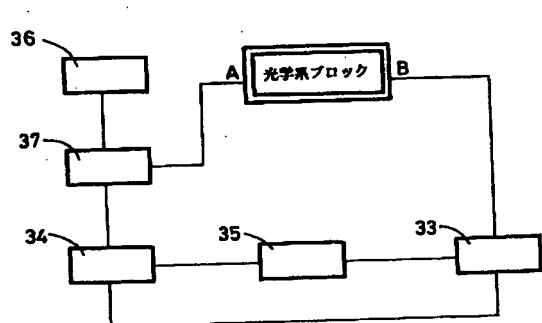
【図2】



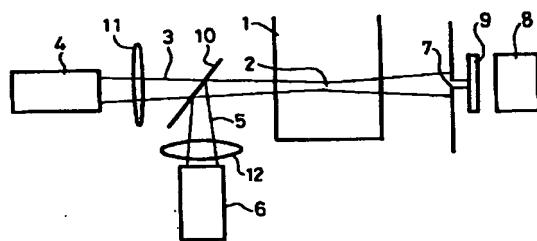
【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2G040 AA03 AB07 BA23 BA24 CA02  
 CA12 CA23 EA06 EB02 EC04  
 ZA05  
 2G059 AA01 BB01 BB04 EE01 EE04  
 FF04 GG01 GG06 JJ03 JJ11  
 JJ17 JJ30 KK01 LL01 MM12